



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 06 NOV 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405888.5

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 02405888.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 17.10.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zum Bedrucken von flächigen Substraten nach dem
Tintenstrahl-druckverfahren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09D11/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Verfahren zum Bedrucken von flächigen Substraten nach dem Tintenstrahldruckverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen Substraten, wie z.B. Papier, Kunststoff-Folien oder textilen Fasermaterialien, nach dem Tintenstrahldruckverfahren (Ink-Jet) sowie die verfahrensgemäss verwendeten

5 Tintenzusammensetzungen.

Organische Pigmente sind Farbstoffen zwar hinsichtlich Lichtechtheit überlegen, bereiten jedoch hinsichtlich Dispergieren und der Abtrennung von nicht-dispergierbaren Agglomeraten in Tintenzusammensetzungen auf Wassergrundlage Probleme.

10

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass metallische oder nichtmetallische anorganische plättchenförmige Teilchen, die einen mittleren Teilchendurchmesser von 2 bis 20 µm, insbesondere 5 bis 15 µm aufweisen, in Tintenzusammensetzungen auf Wassergrundlage leicht dispergiert werden können und, wenn sie sich abgesetzt haben,

15 leicht – beispielsweise durch Schütteln – wieder redispersiert werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wässrige Tintenzusammensetzung, welche

20 A) metallische oder nichtmetallische anorganische plättchenförmige Teilchen, die einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 2 µm aufweisen

B) einen Dispergator und C) ein Bindemittel enthält, sowie ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen Substraten nach dem Tintenstrahldruckverfahren, umfassend das Bedrucken der Substrate mit der vorstehend genannten wässrigen Tintenzusammensetzung.

25

Der mittlere Teilchendurchmesser wird durch Elektronenmikroskopie bestimmt. Der mittlere Teilchendurchmesser bzw. die Grösseklasse der plättchenförmigen Teilchen kann erfindungsgemäss auch mittels (Prüf-)Siebmaschinen, beispielsweise der Vibrations-Siebmaschine "Analysette 3", Modell PRO (Firma Fritsch), unter Verwendung von Mikro-Präzisionssieben 100 Ø nach ISO 3310-3 mit Lochweiten von 5 µm, 10 µm, 15 µm bzw. 20 µm eingestellt werden. Hierzu werden zwei Siebe in der Prüfsiebmaschine derart übereinander gestellt, dass die Maschenweite nach unten hin abnimmt. Dieses bedeutet, dass der Durchgang des oberen Siebes auf das nachfolgend angeordnete Sieb fällt. Somit bleiben auf den einzelnen Sieben eine bestimmte Anzahl an Körnern zurück. Die

35 Grösseklasse dieser betreffenden Körner ist durch die Maschenweite des oberen (10 µm, 15

μm bzw. 20 μm , vorzugsweise 15 μm bzw. 20 μm) und des auffangenden Siebes (5 μm , 10 μm bzw. 15 μm , vorzugsweise 5 μm bzw. 10 μm) charakterisiert.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden wässrige Tintenzusammensetzungen verwendet, in denen als plättchenförmige Teilchen Aluminiumflakes eingesetzt werden.

Die Aluminiumflakes werden vorzugsweise mittels einem Verfahren (siehe beispielsweise WO00/18978) erhalten, das die folgenden Schritte umfasst:

- 10 a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen (beweglichen) Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht,
b) Aufdampfen einer Aluminiumschicht auf die Trennmittelschicht,
c) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel und
d) Abtrennen der Aluminiumflakes vom Lösungsmittel.

15

Durch das vorstehend genannte Verfahren sind Aluminiumflakes verfügbar, die hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von ± 10 , bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke aufweisen.

- 20 Die Aluminiumflakes weisen einen mittleren Durchmesser von mindestens 2 μm , bevorzugt 2 bis 20 μm , besonders bevorzugt 2 bis 15 μm auf. Die Dicke der Aluminiumflakes beträgt im allgemeinen 10 bis 150 nm, bevorzugt 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt 30 bis 60 nm.

- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden wässrige Tintenzusammensetzungen verwendet, in denen als plättchenförmige Teilchen Aluminiumflakes, die mit SiO_2 beschichtet sind, eingesetzt werden.

- 30 Die mit SiO_2 beschichteten Aluminiumflakes sind im allgemeinen Teilchen, die einen mittleren Durchmesser von mindestens 2 μm , bevorzugt 2 bis 20 μm , besonders bevorzugt 2 bis 15 μm aufweisen. Die Dicke der Pigmente beträgt im allgemeinen 20 nm bis 0,5 μm , insbesondere 50 bis 200 nm, besonders bevorzugt 130 bis 180 nm, wobei die Teilchen einen Aluminium-Kern mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, und eine auf diese parallelen Flächen oder auf die ganze Oberfläche aufgebrachte SiO_2 -Schicht und gegebenenfalls weitere Schichten aufweisen. Die
35 weiteren Schichten können auf den parallelen Flächen oder auf die ganze Oberfläche aufgebracht sein. Die Dicke der Aluminiumschicht beträgt im allgemeinen 10 nm bis 150 nm,

bevorzugt 10 nm bis 100 nm, besonders bevorzugt 30 bis 60 nm. Die Dicke der SiO₂-Schicht beträgt im allgemeinen 10 nm bis 175 nm, bevorzugt 20 nm bis 100 nm, besonders bevorzugt 20 bis 80 nm.

- 5 Wird die SiO₂-Schicht, wie beispielsweise in DE-A-195 01 307 beschrieben, nasschemisch auf die Aluminiumflakes aufgebracht, so ist die ganze Oberfläche der Aluminiumflakes mit einer SiO₂-Schicht bedeckt.

- Vorzugsweise werden die mit SiO₂ beschichteten Aluminiumflakes mittels einem Verfahren (siehe beispielsweise WO00/18978) erhalten, das die folgenden Schritte umfasst:
- 10 a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen (beweglichen) Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht,
- b) Aufdampfen einer SiO₂-Schicht auf die Trennmittelschicht,
- c) Aufdampfen einer Aluminiumschicht auf die in Schritt b) erhaltene SiO₂-Schicht,
- 15 d) Aufdampfen einer SiO₂-Schicht auf die in Schritt c) erhaltene Aluminiumschicht,
- d) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel und
- e) Abtrennen der Aluminiumflakes vom Lösungsmittel.

- Durch das vorstehend genannte Verfahren sind mit SiO₂ beschichtete Aluminiumflakes
- 20 verfügbar, die im Vergleich zu natürlichen Glimmer-Effektpigmenten, aber auch im Nassverfahren hergestellten Effektpigmenten, hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von ± 10 , bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke aufweisen.

- Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden wässrige
- 25 Tintenzusammensetzungen, in denen Pigmente eingesetzt werden, die in EP-B-803549 und der europäischen Patentanmeldung Nr. 02405749 beschrieben sind.

- Das heisst, es werden Pigmente in der Tintenzusammensetzung verwendet, die
- (a1) einen aus einem im wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material
- 30 bestehenden Kern, und
- (a2) mindestens eine im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden bestehende Beschichtung, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt, aufweisen. Die Schicht (a2) kann auch folgendermassen dargestellt werden: SiO_x mit $0,03 < x < 0,90$.

35

Bevorzugt werden Pigmente mit dem folgenden Schichtaufbau verwendet:

- (a3) SiO_2
(a2) SiO_x mit $0,03 < x < 0,90$,
(a1) einen aus einem im wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material bestehenden Kern, und
- 5 (a2) SiO_x mit $0,03 < x < 0,90$,
(a3) SiO_2 ,
oder
(a4) eine aus einem beliebigen festen Material bestehende Beschichtung, deren Zusammensetzung von derjenigen der Beschichtung (a3) verschieden ist,
- 10 (a3) SiO_2
(a2) SiO_x mit $0,03 < x < 0,90$,
(a1) einen aus einem im wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material bestehenden Kern, und
(a2) SiO_x mit $0,03 < x < 0,90$,
- 15 (a3) SiO_2 ,
(a4) eine aus einem beliebigen festen Material bestehende Beschichtung, deren Zusammensetzung von derjenigen der Beschichtung (a3) verschieden ist.
- Besteht der Kern aus einem metallisch reflektierenden Material, so wird dieses Material
20 bevorzugt aus Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, Zn, deren Legierungen, Graphit, Fe_2O_3 oder MoS_2 ausgewählt. Besonders bevorzugt ist Al.
- Besteht der Kern aus einem transparenten Material, so wird das Material bevorzugt aus Glimmer, SiO_y , SiO_2 oder $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Gemischen ausgewählt. Besonders bevorzugt ist
25 Siliciumdioxid.
- Das Material der Beschichtung (a4) ist vorteilhaft ein Metalloxid, wie zum Beispiel TiO_2 , ZrO_2 , SiO , SiO_2 , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , PbTiO_3 oder CuO , oder ein Gemisch davon.
- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Pigment den folgenden Schichtaufbau auf: $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$,
35 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{TiO}_2$ oder $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, wobei x 0,03 bis 0,90 ist und y 1 bis 1,8 ist.

Die SiO_2 -Schichten werden vorzugsweise erhalten, indem ein vorzugsweise stöchiometrisches Gemisch aus feinem Silizium- und Quarzpulver (SiO_2) in einem Verdampfer, der beispielsweise in DE 4342574 C1 und in US 6,202,591 beschrieben ist, auf
5 mehr als 1300°C im Hochvakuum erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das unter Vakuum direkt auf den vorbeilaufenden Träger gelenkt und dort als SiO_y mit $1 \leq y < 1,8$, insbesondere mit $1,1 < y < 1,5$, kondensiert wird. Verdampftes SiO kondensiert, außer im Ultrahochvakuum, bei technischen Vakua von einigen 10^{-2} Pa immer als SiO_y , da durch Ausgasung von Oberflächen in Hochvakuumapparaturen immer noch Spuren von
10 Wasserdampf vorhanden sind, welche mit dem reaktionsfreudigen SiO bei Verdampfungstemperatur reagieren. Die SiO_y -Schichten werden mittels einer oxidativen Wärmebehandlung in SiO_2 -Schichten umgewandelt. Hierzu stehen bekannte Verfahren zur Verfügung. Die planparallelen Körper werden mehrere Stunden als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als 200°C , vorzugsweise von mehr als 400°C und
15 insbesondere 500 - 1000°C , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt.

Verdampft man bei technischen Vakua von einigen 10^{-2} Pa Si anstatt von SiO erhält man Siliciumoxide mit niedrigerem als äquimolaren Sauerstoffgehalt, das heisst SiO_x mit $0,03 \leq x \leq 0,90$, insbesondere $0,05 \leq x \leq 0,5$, ganz speziell $0,1 \leq x \leq 0,3$, die eine erstaunlich
20 hohe Oxydationsstabilität bei hohem Brechungsindex aufweisen, auch in dünnen Schichten. Diese SiO_x -Schichten weisen einen natürlichen Oxidfilm im Bereich von etwa 2 nm auf. Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff bei 150 - 500°C , bevorzugt von 175 bis 300°C , führt unerwartet zu einer sehr dünnen, zum Beispiel etwa 20 nm dicken oberflächlichen Siliciumdioxidschicht, was eine sehr bequeme Methode darstellt, Strukturen mit der
25 Schichtenfolge $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ herzustellen. Werden dickere Siliciumdioxidschichten erwünscht, so lassen sich diese bequem wie vorstehend beschrieben durch Aufdampfen von SiO_y und oxidative Wärmebehandlung desselben herstellen.

30 Die erfindungsgemäss verwendeten und in EP-B-803549 und der europäischen Patentanmeldung Nr. 02405749 beschriebenen Pigmente sind im allgemeinen Teilchen, die einen mittleren Durchmesser von mindestens 2 μm , bevorzugt 2 bis 20 μm , besonders bevorzugt 2-15 μm aufweisen. Die Dicke der Pigmente beträgt im allgemeinen 20 nm bis 1,5 μm , bevorzugt 200 bis 500 nm, wobei die Teilchen einen Kern, bevorzugt aus SiO_2 oder
35 Aluminium, mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, und eine auf diesen parallelen Flächen aufgebraute SiO_x -Schicht und

gegebenenfalls weitere Schichten aufweisen. Die weiteren Schichten können auf den parallelen Flächen oder auf die ganze Oberfläche aufgebracht sein.

- 5 Die Pigmente werden gemäss den in EP-B-803549 und der europäischen Patentanmeldung Nr. 02405749 beschriebenen Verfahren hergestellt und mittels üblichen Verfahren gemahlen, um die gewünschte Teilchengrösse einzustellen.

- Die Dicke der SiO_x -Schicht beträgt im allgemeinen 5 bis 200 nm, bevorzugt 5 bis 100 nm.
Die Dicke der SiO_2 -Schicht beträgt im allgemeinen 1 bis 500 nm, bevorzugt 100 bis 350 nm.
10 Die Dicke der Schicht (a4), insbesondere einer TiO_2 -Schicht beträgt im allgemeinen 1 bis 200 nm, bevorzugt 10 bis 150 nm.

- Durch Verwendung der in EP-B-803549 und der europäischen Patentanmeldung Nr. 02405749 beschriebenen Pigmente in Tintenzusammensetzungen, können
15 Tintenzusammensetzungen erhalten werden, die ein metallisches Aussehen aufweisen bzw. deren Farbe sich in Abhängigkeit des Betrachtungswinkel ändert („Flop-Effekt“).

- Vorzugsweise weisen die spiegelbildlich zum Kern, Al oder SiO_2 , angeordneten SiO_x -Schichten, SiO_2 -Schichten und Schichten (a4) jeweils die gleiche Schichtdicke auf. In
20 weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann die Trägerschicht auf beiden Seiten von Metalloxiden umgeben sein, die eine unterschiedliche Schichtdicke aufweisen.

- Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden wässrige Tintenzusammensetzungen, in denen Pigmente eingesetzt werden, die in CH 418/02
25 beschrieben sind. Das heisst, es werden Pigmente in den Tintenzusammensetzungen verwendet, die

- (a) einen im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden (SiO_x) bestehenden Kern, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,
30 (b) gegebenenfalls eine SiO_2 -Schicht,
(c) gegebenenfalls eine Schicht D^M , welche eine Transparenz von 50 bis 100% und einen komplexen Brechungsindex $\tilde{N} = n + ik$ entsprechend der Bedingung $\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1,5$ bei der Wellenlänge der maximalen sichtbaren Reflexion der Teilchen aufweist, im wesentlichen aus Kohlenstoff, einer organischen Verbindung, einem Metall, einem Dielektrikum oder einem
35 Gemisch davon besteht und entweder auf dem Kern oder in Anwesenheit einer SiO_2 -Schicht vom Kern durch die SiO_2 -Schicht getrennt ist, umfassen.

In dieser Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Pigment, dessen Teilchen einen mittleren Durchmesser von mindestens 2 μm , bevorzugt 2 bis 20 μm , besonders bevorzugt 2-15 μm aufweisen. Die Dicke der Pigmente beträgt im allgemeinen 20 nm bis 1,5 μm ,

- 5 bevorzugt 200 bis 500 nm, wobei die Teilchen einen Kern SiO_x mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, und gegebenenfalls auf diesen parallelen Flächen oder auf die ganze Oberfläche angebrachten Schichten SiO_2 und/oder D^{M} enthalten, wobei
- der Kern SiO_x eine Dicke von 20 bis 350 nm aufweist und $0,03 < x < 0,90$ ist;
 - 10 - die SiO_2 -Schicht, welche auf dem Kern angebracht ist, eine Dicke von 2 nm bis 500 nm aufweist; und
 - die Schicht D^{M} mit einer, welche eine Transparenz von 50 bis 100% und einen komplexen Brechungsindex $\tilde{N} = n + ik$ entsprechend der Bedingung $\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1,5$ bei der Wellenlänge der maximalen sichtbaren Reflexion der Teilchen aufweist, eine Dicke von 5 nm
 - 15 bis 300 nm aufweist.

Der komplexe Brechungsindex \tilde{N} (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edition, Seite 12-133) kann zum Beispiel durch Ellipsometrie bestimmt werden (R. M. A. Azzam & N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, New Amsterdam 1997).

- 20 Die Schichten SiO_2 und/oder D^{M} sind bevorzugt symmetrisch um den Kern S^{D} angeordnet, sowohl in bezug auf deren chemische Zusammensetzung und Stöchiometrie als auch deren Dicken, mit einer Symmetrieebene parallel zur Ebene des grössten Durchmessers. Zusätzlich zu den gegebenenfalls vorhandenen Schichten SiO_2 und/oder D^{M} können noch beliebige weitere Schichten vorhanden sein.
- 25 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen Teilchen mit mindestens einer Schicht SiO_2 oder D^{M} , besonders bevorzugt Teilchen mit mindestens einer SiO_2 -Schicht und insbesondere auch solche mit sowohl einer SiO_2 -Schicht als auch einer Schicht D^{M} . Ganz besonders bevorzugt sind daher Teilchen mit der Schichtenfolgen $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{D}^{\text{M}}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{D}^{\text{M}}$ und $\text{D}^{\text{M}}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{D}^{\text{M}}$.

30

Das Silicium im Kern ist im allgemeinen mit von 3 bis 90 Atom-% Sauerstoff, bevorzugt mit von 5 bis 50 Atom-% Sauerstoff, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Atom-% Sauerstoff pro 100 Atom-% Silicium gebunden. Die SiO_2 -Schicht weist mindestens die Dicke der natürlichen Oxidschicht von etwa 2 nm, bevorzugt eine Dicke von 10 bis 350 nm auf. Die

- 35 Schicht D^{M} weist bevorzugt eine Dicke von 20 bis 200 nm, besonders bevorzugt von 30 bis 100 nm auf.

- Nützliche Materialien für die Schicht D^M sind zum Beispiel Metalle wie Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, deren Legierungen, anorganische oder organische Pigmente oder Farbstoffe, Graphit und Graphit-ähnliche Verbindungen wie in EP 0 982 376 offenbart,
- 5 Metalloxide wie MoS_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , $PbTiO_3$ oder CuO sowie Gemische davon. Die Schicht D^M kann aber auch beispielsweise aus einem beliebigen der vielen, dem Fachmann ebenfalls bestens bekannten dielektrischen Materialien bestehen, deren spezifischer elektrischer Widerstand nach der üblichen Definition mindestens $10^{10} \Omega \cdot cm$ beträgt.
- 10 Die Transparenz der Schicht D^M beträgt zweckmässig mindestens 50%, entsprechend einer Reflektivität von maximal 50%. Mit einem Metall weiss der Fachmann dies mit entsprechend dünnen Schichten zu erreichen, zum Beispiel mit bis zu etwa 3 nm Al oder Au oder bis etwa 10 nm Co oder Cu. Bei farblosen oder farbigen Dielektrika sind grössere Dicken möglich.
- 15 Siliciumoxide mit niedrigerem als äquimolaren Sauerstoffgehalt (SiO_x mit $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0,03 \leq x \leq 0,5$, ganz speziell $0,1 \leq x \leq 0,3$) weisen eine erstaunlich hohe Oxydationsstabilität bei hohem Brechungsindex auf, auch in dünnen Schichten. Hydrolyse oder Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff bei 150-500°C, bevorzugt von 200 bis 300°C, führt unerwartet lediglich zu einer nur sehr dünnen, zum Beispiel etwa 20 nm dicken
- 20 oberflächlichen Siliciumdioxidschicht, was eine sehr bequeme Methode darstellt, Strukturen mit der Schichtenfolge $SiO_2/SiO_x/SiO_2$ herzustellen. Werden dickere Siliciumdioxidschichten erwünscht, so lassen sich diese bequem analog zur Methode des zweiten Ausführungsbeispiel von WO00/43565 durch Aufdampfung von Siliciummonoxid und anschliessendem Tempern herstellen. Vorteilhaft ist dabei, dass die unter dem
- 25 Siliciummonoxid liegende Schicht aus Siliciumoxid mit niedrigerem als äquimolaren Sauerstoffgehalt unverändert bleibt. Auf Strukturen mit der Schichtenfolge $SiO_2/SiO_x/SiO_2$ können anschliessend weitere Schichten aufgebracht werden, zum Beispiel um $D^M/SiO_2/SiO_x/SiO_2/D^M$ zu erhalten, welche besonders bequem durch nasschemische Aufbringung einer Schicht D^M auf Strukturen mit der Schichtenfolge $SiO_2/SiO_x/SiO_2$
- 30 hergestellt werden können.
- Bei der Aufdampfung des Kernes verwendet man dabei zweckmässig metallisches Silicium, welches nicht von hoher Reinheit sein muss. Das heisst, Verunreinigungen, wie zum Beispiel Elemente der Hauptgruppen 13, 14 und 15 und/oder Übergangselemente, wie Fe, Al, Ge, Sn und/oder Sb, können anwesend sein.
- 35 Die Schichten SiO_2 oder D^M können beispielsweise ebenfalls durch Aufdampfung hergestellt werden, wobei man in diesem Fall bei symmetrischen Strukturen mit Aufdampfung der

Schicht D^M oder SiO_2 beginnt, worauf der Kern und dann wieder eine Schicht SiO_2 oder D^M aufgedampft werden. Werden beide Schichten SiO_2 und D^M erwünscht, so verfährt man beispielsweise wie zuvor erörtert.

5 Besonders bevorzugt sind gemäss dieser Ausführungsform Pigmente mit folgendem Schichtaufbau:

(a2) SiO_2 -Schicht,

(a1) SiO_x -Kern mit $0,03 < x < 0,90$,

(a2) SiO_2 -Schicht, oder

10

(a3) Schicht D^M ,

(a2) SiO_2 -Schicht,

(a1) SiO_x -Kern mit $0,03 < x < 0,90$,

(a2) SiO_2 -Schicht,

15 (a3) Schicht D^M .

Die Materialien für die Schicht D^M werden im allgemeinen aus Metallen, wie Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, deren Legierungen, anorganischen oder organischen Pigmente oder Farbstoffen, Graphit und Graphit-ähnlichen Verbindungen, Metalloxiden, wie
20 MoS_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , $PbTiO_3$ oder CuO sowie Gemischen davon, ausgewählt. Bevorzugt besteht die Schicht D^M aus TiO_2 .

Die plättchenförmigen Teilchen der vorliegenden Erfindung sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden: DE 19 844 357, EP 0 990 715,
25 US-5,135,812, US-6,270,840, WO 93/08237, WO 00/18978, WO 01/57287, EP-B-803549, CH 418/02 und EP02405749.

Die plättchenförmigen Teilchen können alleine oder in Kombination mit organischen und anorganischen Pigmenten bzw. Farbstoffen verwendet werden. Verwendet man
30 beispielsweise Flakes mit der Struktur $SiO_x(45nm)/SiO_y(240nm)/SiO_x(45nm)$ ($x=0.3 \pm 10\%$) ($y=1 \pm 10\%$) und einen schwarzen Farbstoff, beispielsweise IRGASPERSE® Black R-W (Ciba Spezialitätenchemie AG), zur Herstellung einer Tintenzusammensetzung, so erhält man, wenn die Tinte auf ein saugfähiges Papier aufgebracht wird, eine brillant hellblaue Färbung mit Flop nach rot.

35

Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, Pigment (bzw. Farbstoff).

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemässen Tintenzusammensetzungen

- 5 übliche Dispergiermittel, wie beispielsweise wasserlösliche Dispergiermittel auf der Basis eines oder mehrerer Arylsulfonsäure Formaldehyd-Kondensationsprodukte (B1) oder eines oder mehrerer wasserlöslicher oxalkylierter Phenole (B2), nichtionogene Dispergiermittel (B3) oder polymere Säuren (B4).

Als Dispergiermittel (B1) sind Kondensationsprodukte mit einem

- 10 Sulfonsäuregruppengehalt von maximal 40 Gew.-% bevorzugt.

Die Kondensationsprodukte (B1) sind durch Sulfonieren aromatischer Verbindungen wie Naphthalin selbst oder Naphthalin enthaltender Gemische und anschließendes Kondensieren der gebildeten Arylsulfonsäuren mit Formaldehyd erhältlich.

Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel α - und β -

- 15 Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der α - zu den β -Isomeren üblicherweise 20 : 1 bis 1 : 8, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

Als zugesetzte Carbonsäure eignen sich aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, wie Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoesäure, Trimellitsäure, Phenylelessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-

- 20 Hydroxybenzoesäure, Diphenylelessigsäure, m-Hydroxybenzoesäure, Benzoltetracarbonsäure oder Säureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.

Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder

- 25 olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder
- 30 Isotridecansäure.

Weiterhin sind auch Mischungen von Anhydriden, Mischungen von Carbonsäuren, Mischungen von Salzen der in Betracht kommenden Carbonsäuren sowie Mischungen von Carbonsäuren und Anhydriden von Interesse.

Besonders bevorzugt sind Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-

- 35 4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure.

Für die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen besonders bevorzugte

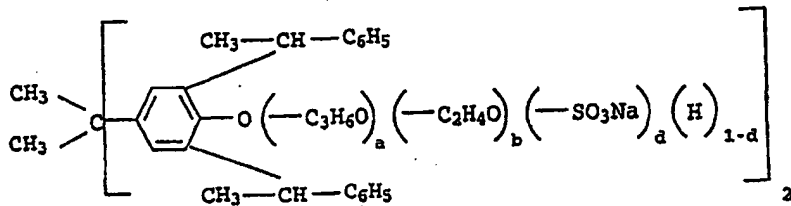
Dispergiermittel (B1) enthalten

50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und

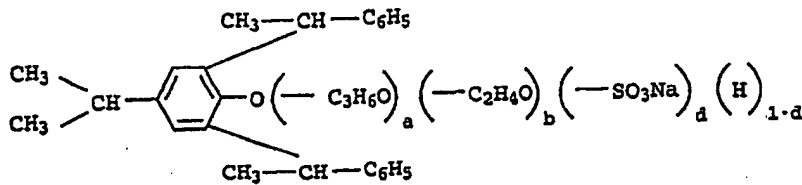
- 5 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, aromatische oder langkettige aliphatische Carbonsäuren, deren Salze oder deren Anhydride oder Mischungen davon.

Die Dispergiermittel (B1) sind bekannt und beispielsweise in US-A-5,186,846 und DE-A-197 27 767 beschrieben.

Als Dispergiermittel (B2) sind oxalkylierte Phenole der Formel I bzw. II



10



in denen

a 0 bis im Mittel 125,

b im Mittel 37 bis 250, wobei im Falle $b > 37$ das Verhältnis $b : a$ mindestens 1 : 1 ist, und d 0

- 15 oder 1 bedeuten,

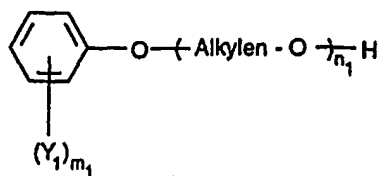
oder deren Gemische bevorzugt.

Bevorzugt sind Dispergiermittel (B2), bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 37 bis 250 und d 0 bis im Mittel 0,5 ist. Besonders bevorzugt sind Dispergiermittel (B2), bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.

- 20 Die Dispergiermittel (B2) sind bekannt und beispielsweise in US-A-4 218 218 und DE-A-197 27 767 beschrieben.

Als nichtionogene Dispergiermittel (B3) eignen sich insbesondere Verbindungen, welche aus der Gruppe der

- 25 - Alkylenoxidaddukte der Formel



(10)

worin Y_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

"Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und

m_1 1 bis 4 und n_1 4 bis 50 sind,

- 5 - Alkylenoxidaddukte an gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole, Fettsäuren, Fettamine, Fettamide, Diamine, Sorbitanester, Alkylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate)
- Polymerisate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol und
- Co- oder Terpolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol, ausgewählt sind.

Bevorzugte Alkylenoxidaddukte sind

- ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols oder eines gegebenenfalls durch Alkyl, Phenyl, α -Tolyethyl, Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl substituierten Phenols;
- ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 80 Mol Ethylenoxid wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid, ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt, vorzugsweise ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukt an Ethylendiamin;
- ein ethoxyliertes Sorbitanester mit langkettigen Estergruppen, wie z.B. Polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

Bevorzugte Alkylenoxid-Kondensationsprodukte sind Ethylenoxidaddukte an

Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an

- 30 Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere).

Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten der Polypropylenoxidbasis von 1700 bis 4000 und einem Ethylenoxidgehalt im Gesamtmolekül von 30-80%, insbesondere 60-80%.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden polymere Säuren (B4) eingesetzt, die sowohl als Dispergiermittel als auch als Bindemittel fungieren. Beispiele derartiger Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt:

(a) Polyacrylsäure und deren Copolymere ("copo"), wie copo (Styrol/Acrylsäure), copo (Ethylacrylat/Acrylsäure), copo (Ethylen/Vinylacetat/Acrylsäure), copo (MMA/H

10 EGAc/Acrylsäure), copo (Styrol/MMA/Acrylsäure), copo (Styrol/MMA/PEGAc/Acrylsäure);

(b) Polymethacrylsäure und deren Copolymere, wie copo (Styrol/Methacrylsäure), copo (Ethylacrylat/Methacrylsäure), copo (Ethylen/Vinylacetat/Methacrylsäure), copo (MMA/HA/EGAc/Methacrylsäure), copo (Benzylmethacrylat/Triethylenglycol/Methacrylsäure), copo (Styrol/MMA/Methacrylsäure), copo (Styrol/MMA/PEGAc/Methacrylsäure);

15 (c) Styrol-Maleinsäure-Copolymere, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere; sowie

(d) Polyvinylbenzoesäure (PVBA) und deren Copolymere, wie copo (MMA/HA/Vinylbenzoesäure), copo (MMA/HA/PEGAc/Vinylbenzoesäure) und copo (MMA/EA/PEGAc/Vinylbenzoesäure) (siehe beispielsweise US-B1-6,417,249).

Viele polymere Säuren sind käuflich erhältlich. Beispiele sind die von BYK Chemie Co. unter

20 den Handelsbezeichnungen Disperbyk® 110, 111, 180, 181, 182, 183, 184 und 190 und BYK 380 und 381 erhältlichen polymeren Säuren. Weitere polymere Säuren sind von Zeneca Co. unter den Handelsbezeichnungen Neocryl® BT175, BT520, TX-K 14, A6037, XK12, K990 und BT44 erhältlich.

25 In dieser Ausführungsform umfasst die wässrige Tintenzusammensetzung

a) metallische oder nichtmetallische anorganische plättchenförmige Teilchen,

b) eine polymere Säure, insbesondere Disperbyk® 190, die sowohl als Dispergator als auch als Bindemittel fungiert.

30 Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel (B).

Als Komponente (C) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ein vorzugsweise strahlungshärtbares Bindemittel. Dabei handelt es erfindungsgemäß um

35 Bindemittel, die durch Strahlung hoher Energie, d. h. elektromagnetischer Strahlung insbesondere von 220 bis 450 nm (UV-Strahlung) oder Elektronenstrahlen, zu härten sind.

Geeignet sind sowohl radikalisch als auch kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponenten sowie auch deren Mischungen.

Derartige Bindemittelsysteme sind allgemein bekannt und z. B. in Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, SITA Technology, London (1991), in

- 5 The Printing Ink Manual, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International), London (1989), UV & EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London (1984) und in der Firmenschrift Vinyl Ethers, The Innovative Challenge, BASF Aktiengesellschaft (1997) beschrieben.

- 10 Als Beispiele für geeignete Bindemittelkomponenten (C) seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige und/oder epoxygruppenhaltige Monomere, Präpolymere und Polymere und deren Mischungen genannt:

Bei den acrylatgruppenhaltigen Bindemittelkomponenten (C) handelt es sich insbesondere um Präpolymere auf Acrylat- oder Methacrylatbasis, wobei die

- 15 Acrylatverbindungen besonders geeignet sind.

Bevorzugte (Meth)Acrylat-Verbindungen enthalten in der Regel 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 und vor allem 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) der (Meth)Acrylatverbindungen beträgt bevorzugt 15000, besonders bevorzugt unter ≤ 5000 ,
20 ganz besonders bevorzugt 180 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als 1 Elutionsmittel).

- Als (Meth)Acrylatverbindungen seien z. B. (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den
25 Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind zweiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Vertreter, beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte und
30 propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, drei- und höherwertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropän, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierten Alkohole.

- 35 Als (Meth)Acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt, die gesättigt oder

ungesättigt sein können. Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, die durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können.

5 Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie in der EP-A-279 303 beschrieben, aus (Meth)Acrylsäure, Polycarbonsäure und Polyol hergestellt werden.

10 Weiterhin kann es sich bei den Acrylatverbindungen um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln. Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche, die durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Mono-, Di- oder Polyglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)Acrylsäure erhältlich sind. Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten. Außerdem seien Melaminacrylate und Siliconacrylate genannt.

15 Die Acrylatverbindungen können auch nichtionisch modifiziert (z. B. mit Aminogruppen versehen) oder ionisch modifiziert (z. B. mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen versehen) sein und in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt werden (z. B. EP-A-704 469, EP-A-12 339).

Weiterhin können die in Substanz vorliegenden Acrylatpolymere zur Einstellung der gewünschten Viskosität mit sog. Reaktivverdünnern gemischt werden.

20 Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppenhaltige Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid und Vinylether, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolmono- und -divinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und
25 -divinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Polyethylenglykolmethylvinylether, Butandiolmono- und -divinylether, Hexandiolmono- und -divinylether, Cyclohexandimethanolmono- und -divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether, Vinylester, wie
30 Vinylacetat, -propionat, -stearat und -laurat, und Vinylaromaten, wie Vinyltoluol, Styrol, 2- und 4-Butylstyrol und 4-Decylstyrol, sowie acrylathaltige Monomere, wie Phenoxyethylacrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat.

35 Vinylgruppenhaltige Verbindungen können auch direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponente (C) eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete Bindemittelkomponenten (C) sind epoxygruppenhaltige Verbindungen, wie Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxy cyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und Glycidylether, beispielsweise Butandiol diglycidylether, Hexandiol diglycidylether, Bisphenol-A-Diglycidylether und Pentaerythrit diglycidylether, wobei ebenfalls kationisch polymerisierbare Monomere, beispielsweise ungesättigte Aldehyde und Ketone, Diene wie Butadien, Vinylaromaten wie Styrol, N-substituierte Vinylamine, wie Vinylcarbazol, und cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, mitverwendet werden können.

- 10 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, Bindemittelkomponente (C).

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, insbesondere wenn die Bindemittelhärtung mittels UV-Strahlung erfolgen soll, einen Photoinitiator (D) enthalten, welcher die Polymerisation in Gang setzt.

- 15 Geeignete Photoinitiatoren für radikalische Photopolymerisationen, also die Polymerisation von Acrylaten und gewünschtenfalls Vinylverbindungen, sind z. B. Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bisacylphosphinoxide.
- 20

- Geeignete Photoinitiatoren für kationische Photopolymerisationen, also die Polymerisation von Vinylverbindungen oder epoxygruppenhaltigen Verbindungen, sind beispielsweise Aryldiazoniumsalze, wie 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat und Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat, Aryliodoniumsalze, wie Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat, Arylsulfoniumsalze wie, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzol- und Toluolsulfoniumhexafluorophosphat und Bis-[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat, Disulfone, wie Diphenyldisulfon und Phenyl-4-tolyldisulfon, Diazodisulfone, Imidotriflate, Benzointosylate, Isochinoliniumsalze, wie N-Ethoxyisochinoliniumhexafluorophosphat, Phenylpyridiniumsalze, wie N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat, Picoliniumsalze, wie N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat, Ferroceniumsalze und Titanocene.
- 35

Wenn ein Photoinitiator (D) in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen enthalten ist, was bei der Bindemittelhärtung durch UV-Strahlen in der Regel erforderlich ist, so beträgt sein Gehalt in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-%.

- 5 Wasser stellt den Hauptbestandteil (E) der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen dar. Sein Gehalt beträgt in der Regel 35 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-%.

Die erfindungsgemässen Tintenzusammensetzungen können als zusätzliche Komponente (F) ein Mittel mit wasserrückhaltender Wirkung (Feuchthaltemittel) enthalten, welches sie

- 10 für das Ink-Jet-Verfahren besonders geeignet macht.

Als Komponente (F) eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte C₃-C₆-Alkanole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite, wie Arabit, Adonit und Xylit, Hexite, wie Sorbit, Mannit und Dulcit, wobei die C₃-C₆-

- 15 Alkanole, darunter vor allem Sorbit, besonders bevorzugt sind.

Weiterhin eignen sich als Komponente (F) Polyalkylenglykole, worunter auch die niederen (Di-, Tri- und Tetra-)Alkylenglykole verstanden werden sollen. Bevorzugt sind Polyalkylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500, wobei Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von ≤ 800 besonders bevorzugt

- 20 sind.

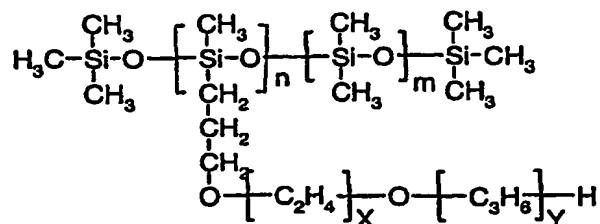
Bevorzugte erfindungsgemäße Tintenzusammensetzungen enthalten als Komponente (F) eine Kombination von mehrwertigem Alkohol und Polyalkylenglykol in der Regel 0,1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

Weiterhin eignen sich zur Aufrechterhaltung der Fluidität der erfindungsgemäßen

- 25 Pigmentzubereitungen schwer verdampfbare, wasserlösliche Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon, 2-Pyrrolidon und Ethoxylierungsprodukte von Glycerin und Pentaerythrit, die in Mengen von 0 bis 15 Gew.-% zugesetzt werden können.

Die Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können als weitere Komponente

- 30 (G) ein Benetzungsmittel, insbesondere ein Polymer der Formel



- umfassen, wobei m, n, x, und y jeweils ganze Zahlen bedeuten, die die Zahl der sich wiederholenden Einheiten angeben. x liegt im allgemeinen im Bereich von 8 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50, vorzugsweise im Bereich von 12 bis 45. y liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 18, am stärksten bevorzugt im Bereich von 5 bis 16. Das Verhältnis von x:y beträgt im allgemeinen von 10:90 bis 90:10, vorzugsweise von 12:88 bis 80:20 und stärker bevorzugt von 14:86 bis 75:25. n liegt im allgemeinen im Bereich von 3 bis 60, vorzugsweise 4 bis 40 und stärker bevorzugt 5 bis 30. m liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 98, vorzugsweise 15 bis 70 und stärker bevorzugt 20 bis 50. Das Verhältnis von n:m beträgt im allgemeinen von 2:98 bis 10:90, vorzugsweise von 3:97 bis 15:85 und stärker bevorzugt 5:95 bis 20:80. Die Werte von x, y, n und m sind derart, dass das Polymer ein gewichtsgemitteltes, durchschnittliches molekulargewicht von 1200 bis 60000, vorzugsweise 3000 bis 55000 und stärker bevorzugt 6000 bis 50000. Polymere der vorstehend genannten Formel sind käuflich erhältlich, beispielsweise TEGOPREN® 5883 und 5884 (Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va.), wobei das Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid etwa 77:23 (Gewicht), das Verhältnis von n:m etwa 1:6, und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht etwa 50000 beträgt, TEGOPREN® 5851, 5863, 5852, 5857 und SILWET® L-7210, L-7220, L-7230, L-7002, L-7500, L-7001, L-7200, L-7280 und L-7087 (Witco Corp., Greenwich, Conn.).
- Das Polymer kann in Mengen von 0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Tintenzusammensetzung zugesetzt werden (US-A-6,124,376).
- Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für (wässrige) Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z. B. Konservierungsmittel (wie Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylenharnstoff, Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer und Antistatikmittel. Wenn diese Mittel Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel ≤ 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.
- Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 20 mPa s, vorzugsweise 2 bis 5 mPa s auf.

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen beträgt in der Regel 20 bis 70 mN/m.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 8.

5

Die erfindungsgemässen Tintenzusammensetzungen sind für die Verwendung in Aufzeichnungssystemen geeignet, bei welchen die Tinte aus einer kleinen Öffnung in Form von Tröpfchen ausgepresst und gegen ein flächiges Substrat gerichtet wird, auf dem ein Bild entsteht. Geeignete Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für die Anwendung im Papier- oder Textildruck.

10

Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können auf alle Arten von Substratmaterialien gedruckt werden. Als Substratmaterialien seien z. B.

15

- cellulosehaltige Materialien, wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

20

- silikatische Materialien, wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,

- polymere Materialien jeder Art, wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere,

25

- textile Materialien, wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltige Materialien, wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern und Glasfasergewebe,

30

- Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder, - Lebensmittel und Kosmetika genannt.

35

Als Beispiele für Papier, das mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden kann seien handelsübliches Ink-Jet Papier, Photopapier, Glanzpapier, mit Kunststoff beschichtetes Papier, wie z.B. Epson Ink-Jet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy

Paper, Epson Glossy Film, HP Special Ink-Jet Paper, Encad Photo Gloss Paper, Ilford Photo Paper genannt. Kunststoff-Folien, die mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden können, sind beispielsweise transparent oder milchig/undurchsichtig. Geeignete Kunststoff-Folien sind z.B. 3M Transparency-Film. Bevorzugt ist Glanzpapier, wie z.B. Epson Glossy Paper.

Als textile Fasermaterialien kommen insbesondere stickstoffhaltige oder hydroxygruppenhaltige Fasermaterialien, wie z.B. textiles Gewebe aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, insbesondere Seide, in Betracht.

Im Falle des Tintenstrahldruckverfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Überwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und recycelt werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

Die anschließende Härtung des Bindemittels, d. h. die Fixierung des Drucks, kann in üblicher Weise mit Hilfe von Wärme oder energiereicher Strahlung erfolgen. Hierzu bestrahlt man den Druck entweder unter Inertgasatmosphäre (z. B. Stickstoff) mit Elektronen (Elektronenstrahlhärtung) oder mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt in Wellenlängenbereich von 220 bis 450 nm. Die gewählten Lichtintensitäten sind dabei an die Härtungsgeschwindigkeit anzupassen, um einen Abbau des Farbmittels zu vermeiden. Bei einer Lampenleistung von 120 bis 240 W/cm kann die Härtungsgeschwindigkeit z. B. je nach Konzentration und Art des Photoinitiators bis zu 100 m/min betragen.

Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen zeichnen sich als Ink-Jet Tinten mit insgesamt vorteilhaften Anwendungseigenschaften, vor allem gutem Laufverhalten aus, und ergeben Drucke mit hoher Licht- und Wasserechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

5

Beispiele

Beispiel 1

10 Eine Schicht aus etwa 50 nm NaCl wird in einer Vakuumkammer bei einem Druck kleiner als etwa 10^{-2} Pa auf einen metallischen Träger aufgedampft. Anschliessend werden bei dem gleichen Druck nacheinander folgende Materialien aufgedampft: SiO, Al und SiO, wodurch auf dem Metallband ein Film mit dem folgenden Schichtaufbau erzeugt wird:

SiO_y/Al/SiO_y

15 Anschliessend wird das Trennmittel in Wasser aufgelöst, wobei sich Flocken vom Substrat ablösen. Die erhaltene Suspension wird bei Atmosphärendruck durch Filtrieren konzentriert und mehrmals mit entionisiertem Wasser durchspült, um vorliegende Na⁺- und Cl⁻-Ionen zu entfernen. Es folgen die Schritte der Trocknung und die Erhitzung der planparallelen SiO_y-Körper als Schüttgut auf 500°C während zwei Stunden in einem Ofen, welcher mit auf 500°C erhitzter Luft durchströmt wird. Beim Erhitzen der Plättchen wird die SiO_y-Schicht in eine SiO₂-Schicht umgewandelt. Nach Abkühlung erfolgt die Zerkleinerung und Sortierung durch
20 Windsichtung.

Die erhaltenen SiO₂(40nm)/Al(100nm)/SiO₂(40nm)-Flakes werden anschliessend zu Teilchen vermahlen, die einen mittleren Durchmesser von 10 µm aufweisen, der mittels Elektronenmikroskopie gemessen wurde.

25 Die vorstehend genannten SiO₂(40nm)/Al(100nm)/SiO₂(40nm)-Flakes werden zur Herstellung einer Tintenzusammensetzung verwendet, die die nachfolgend angegebene Zusammensetzung aufweist:

Komponente	Menge [g]
SiO ₂ (40nm)/Al(100nm)/SiO ₂ (40nm)-Flakes	0,13
Tegopren® 5840 (Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va.)	0,036
Disberbyk® 190 (BYK Chemie Co.)	0,709
Glycerol	2,045
Wasser	4,82

Die Tinte kann durch einfaches Schütteln dispergiert werden, da die SiO₂/Al/SiO₂-Flakes leicht in Systemen auf Wassergrundlage dispergierbar sind.

5

Applikationsbeispiel 1

Die in Beispiel 1 erhaltene Tintenzusammensetzung wird mittels einem Drop-on-Demand Ink-Jet Printer auf ein handelsübliches Ink-Jet Papier aufgedruckt. Die Drucke weisen ein metallisches Aussehen auf.

10

Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstatt der SiO₂(40nm)/Al(100nm)/SiO₂(40nm)-Flakes, die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Flakes, so erhält man ebenfalls Drucke, die ein metallisches Aussehen, Farbflop, hohe Farbbrillanz und/oder eine hohe Farbstärke aufweisen.

15

Flakes Nr.	Zusammensetzung
A-1	SiO ₂ (40nm)/Al(100nm)/SiO ₂ (40nm)
A-2	Al(100nm)

CH 418/02 Beispiel	Flakes Nr.	Zusammensetzung
1	B-1	SiO ₂ (etwa 20nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (etwa 20nm) brillant grünes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
2	B-2	SiO ₂ (etwa 20nm)/SiO _x (120nm)/SiO ₂ (etwa 20nm) brillant orange-rotes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
3	B-3	SiO ₂ (etwa 20nm)/SiO _x (125nm)/SiO ₂ (etwa 20nm) brillant rotes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
4	B-4	SiO ₂ (etwa 20nm)/SiO _x (130nm)/SiO ₂ (etwa 20nm) purpur-rotes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
5	B-5	SiO ₂ (>25nm)/SiO _x (90nm)/SiO ₂ (>25nm) brillant purpur-rotes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
6	B-6	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (25nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (25nm)/TiO ₂ (50nm) brillant blaugrünes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
7	B-7	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (25nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (25nm)/TiO ₂ (50nm) violett Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
8	B-8	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (50nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (50nm)/TiO ₂ (50nm) blaues Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
9	B-9	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (100nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (100nm)/TiO ₂ (50nm) gelb-grünes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
	B-10	TiO ₂ (100nm)/SiO ₂ (100nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (100nm)/TiO ₂ (100nm) rot-violettes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
	B-11	TiO ₂ (100nm)/SiO ₂ (50nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (50nm)/TiO ₂ (100nm) oranges Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt
	B-12	TiO ₂ (100nm)/SiO ₂ (25nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (25nm)/TiO ₂ (100nm) gelbes Pulver mit starkem goniochromatischem Effekt

x = 0,3 ± 10 %

EP02405749, Beispiel	Flakes Nr.	Zusammensetzung
1a	C-1	SiO _{0.2} (45nm)/SiO ₂ (160nm)/ SiO _{0.2} (45nm) matt oranges Pulver mit goniochromatischem Effekt
1b	C-2	SiO _{0.2} (45nm)/SiO ₂ (240nm)/SiO _{0.2} (45nm) matt blau-grünes Pulver mit goniochromatischem Effekt
1c	C-3	SiO _{0.2} (45nm)/SiO ₂ (260nm)/SiO _{0.2} (45nm) glänzend blau-grünes Pulver mit goniochromatischem Effekt
1d	C-4	SiO _{0.2} (45nm)/SiO ₂ (280nm)/SiO _{0.2} (45nm) glänzend grünes Pulver mit goniochromatischem Effekt
1e	C-5	SiO _{0.2} (45nm)/SiO ₂ (440nm)/SiO _{0.2} (45nm) glänzend gelb-grünes Pulver mit goniochromatischem Effekt

EP803549B Beispiel	Flakes Nr.	Zusammensetzung
35	D-1	SiO ₂ (100nm)/SiO _{0.41} (100nm)/Al(50nm)/SiO _{0.41} (100nm)/ SiO ₂ (100nm)/ brillant gelbes Pulver mit metallischem Effekt
37	D-2	SiO _{0.82} (100nm)/Al(50nm)/SiO _{0.82} (100nm) matt oranges Pulver mit metallischem Effekt

Applikationsbeispiel 2

Flakes mit der Struktur SiO_x(45nm)/SiO_y(240nm)/SiO_x(45nm) mit einem maximalen

- 5 Plättchendurchmesser von 20µm, werden zur Herstellung einer Tintenzusammensetzung verwendet, die die nachfolgend angegebene Zusammensetzung aufweist:

Komponente	Menge [g]
SiO _x (45nm)/SiO _y (240nm)/SiO _x (45nm) (x=0.3 +/- 10%) (y=1+/-10%)	0.150
Tegopren® 5840	0.030
Disperbyk® 190	0.543
IRGASPERSE® Black R-W ¹⁾	2.816
Wasser	3.499

¹⁾ Schwarzer, flüssiger Metallkomplex-Farbstoff von Ciba Spezialitätenchemie AG

Das Effektpigment wird mit Hilfe eines Ultraschallbades etwa 5 Minuten dispergiert. Wird die Tinte auf ein saugfähiges Papier aufgebracht, ergibt sich ein brilliant hellblaue Färbung mit

- 10 Flop nach rot.

Die Flakes mit dem maximalen Plättchendurchmesser von 20 µm werden erhalten, indem man die nach der Mahlung erhaltenen Flakes mittels einer Vibrations-Siebmaschine "Analysette 3", Modell PRO (Firma Fritsch) unter Verwendung von Mikro-Präzisionssieben 100 Ø nach ISO 3310-3 mit Lochweiten von 5 µm (unteres Sieb) bzw. 20 µm (oberes Sieb) siebt.

- 5 Die Grösseklasse der Flakes ist durch die Maschenweite des oberen (20 µm) und des auffangenden Siebes (5 µm) charakterisiert.

Patentansprüche

1. Wässrige Tintenzusammensetzung für das Tintenstrahldruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) metallische oder nichtmetallische anorganische plättchenförmige Teilchen, die einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 2 μm ,
 - b) einen Dispergator (Dispergiemittel) und
 - c) ein Bindemittel enthält.
2. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den plättchenförmigen Teilchen um Aluminiumflakes handelt.
3. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den plättchenförmigen Teilchen um Aluminiumflakes, die mit SiO_2 beschichtet sind, handelt.
4. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den plättchenförmigen Teilchen um Pigmente handelt, umfassend
 - (a1) einen aus einem im wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material bestehenden Kern, und
 - (a2) mindestens eine im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden bestehende Beschichtung (SiO_x -Schicht), wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt.
5. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Pigment folgenden Schichtaufbau aufweist:
 - (a3) SiO_2 ,
 - (a2) mindestens eine im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden bestehende Beschichtung, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,
 - (a1) einen aus einem im wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material bestehenden Kern, und
 - (a2) mindestens eine im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden bestehende Beschichtung, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,
 - (a3) SiO_2 , oder

(a4) eine aus einem beliebigen festen Material bestehende Beschichtung, deren Zusammensetzung von derjenigen der Beschichtung (a3) verschieden ist,

(a3) SiO_2

(a2) mindestens eine im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden bestehende Beschichtung, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,

(a1) einen aus einem im wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material bestehenden Kern, und

(a2) mindestens eine im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden bestehende Beschichtung, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,

(a3) SiO_2 ,

(a4) eine aus einem beliebigen festen Material bestehende Beschichtung, deren Zusammensetzung von derjenigen der Beschichtung (a3) verschieden ist.

6. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei das Glanzpigment folgenden Schichtaufbau aufweist: $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{TiO}_2$ oder $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, wobei x 0,03 bis 0,90 ist und y 1 bis 1,8 ist.

7. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den plättchenförmigen Teilchen um Glanzpigmente handelt, umfassend

(a) einen im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden (SiO_x -Schicht) bestehenden Kern, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,

(b) gegebenenfalls eine SiO_2 -Schicht,

(c) gegebenenfalls eine Schicht D^M , welche eine Transparenz von 50 bis 100% und einen komplexen Brechungsindex $\tilde{N} = n + ik$ entsprechend der Bedingung

$\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1,5$ bei der Wellenlänge der maximalen sichtbaren Reflexion der Teilchen aufweist, im wesentlichen aus Kohlenstoff, einer organischen Verbindung, einem Metall, einem Dielektrikum oder einem Gemisch davon besteht und entweder auf dem Kern oder in Anwesenheit einer SiO_2 -Schicht vom Kern durch die SiO_2 -Schicht getrennt ist.

8. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Glanzpigment folgenden Schichtaufbau aufweist:
(a2) eine SiO_2 -Schicht,
(a1) einen im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden (SiO_x -Schicht) bestehenden Kern, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,
(a2) eine SiO_2 -Schicht, oder
(a3) eine Schicht D^{M} ,
(a2) eine SiO_2 -Schicht,
(a1) einen im wesentlichen aus einem oder mehreren Siliciumoxiden (SiO_x -Schicht) bestehenden Kern, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 0,90 beträgt,
(a2) eine SiO_2 -Schicht,
(a3) eine Schicht D^{M} .
8. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Materialien für die Schicht D^{M} aus Metallen, wie Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, deren Legierungen, anorganischen oder organischen Pigmenten oder Farbmitteln, Graphit und Graphit-ähnlichen Verbindungen, Metalloxiden oder -sulfiden, wie MoS_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , PbTiO_3 oder CuO sowie Gemischen davon, ausgewählt werden.
9. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Schicht D^{M} aus TiO_2 besteht.
10. Verfahren zum Bedrucken von flächigen Substraten nach dem Tintenstrahldruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Substrate mit einer wässrigen Tintenzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 bedruckt.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Tintenzusammensetzung für das Tintenstrahldruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- a) metallische oder nichtmetallische anorganische plättchenförmige Teilchen, die einen
- 5 mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 2 μm ,
- b) einen Dispergator (Dispergiermittel) und
- c) ein Bindemittel enthält.

Die erfindungsgemässen Tintenzusammensetzungen können Drucke mit metallischem Aussehen bzw. Drucke, deren Farbe sich in Abhängigkeit des Betrachtungswinkel ändert

- 10 („Flop-Effekt“), ergeben.

PCT Application

EP0311189



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.